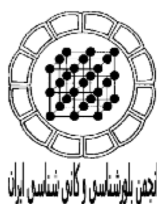
مجله بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

سال بیست و هفتم، شمارهٔ اول، بهار ۹۸، از صفحهٔ ۲۳۱ تا ۲۴۴



افزایش پایداری سلول‌های خورشیدی با استفاده از لایه‌های جاذب پروسکایتی $CH_3NH_3PbI_3$ آلاییده با برم

مریم عالی‌دائی، مرتضی ایزدی‌فرد*، محمدابراهیم قاضی

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی شاهرود

(دریافت مقاله: ۹۷/۱/۲۸، نسخه نهایی: ۹۷/۵/۱۴)

چکیده: ترکیب $CH_3NH_3PbI_3$ یکی از معروف‌ترین و پرکاربردترین ترکیبات پروسکایتی هالیدی بر پایه سرب است که در سلول‌های خورشیدی پرووسکایتی استفاده می‌شود. یکی از راه‌های مقابله با مسأله ناپایداری این ساختار پروسکایتی در شرایط معمولی، آلایش برم در این ترکیب است. در این کار، ضمن بررسی ویژگی‌های ساختاری و نوری لایه‌های جاذب $CH_3NH_3PbI_3$ آلاییده با برم (با نسبت‌های مولی برم به ید ۱:۰، ۳:۱، ۲:۱، ۱:۱، ۱:۲، ۰:۱) که به روش دومرحله ای چرخشی- چرخشی تهیه شدند، پارامترهای فوتوولتایی سلول‌های ساخته شده برپایه این لایه‌های جاذب نیز اندازه‌گیری و تحلیل شدند. تغییرات مقادیر پارامترهای فوتوولتایی در مدت ۱۶۲ روز از ساخت سلول‌ها به طور مرتب اندازه‌گیری شدند. نتایج بررسی‌ها نشان داد که با وجود اینکه سلول شامل ترکیب پروسکایتی بدون آلایش برم دارای بیشترین بازده اندازه‌گیری شده در روز ساخت (۱۱٫۶۵٪) است، ولی به مرور زمان دچار افت شدید بازده (۸۶٪) می‌گردد. مقایسه نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که کمترین میزان افت بازده (۱٪) مربوط به سلول دارای لایه جاذب آلاییده با نسبت مولی برم به ید ۱:۱ با بازده تبدیل انرژی ۹٪ است.

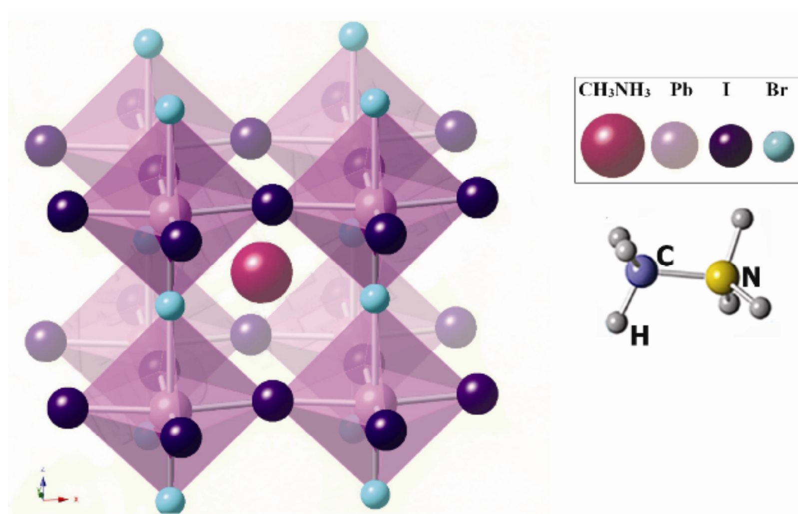
واژه‌های کلیدی: *لایه‌های جاذب پروسکایتی؛ لایه‌نشانی دومرحله‌ای چرخشی؛ لایه‌های جاذب* $CH_3NH_3PbI_{3-x}Br_x$*؛ پایداری سلول خورشیدی پروسکایتی؛ پروسکایت هالیدی هیبریدی آلی- معدنی؛ بازده تبدیل انرژی.*

مقدمه

پروسکایت‌های هالیدی هیبریدی آلی- معدنی در چند سال اخیر برای استفاده در ساخت قطعات سلول‌های خورشیدی موضوع پژوهش‌های بسیاری قرارگرفته‌اند. این مواد ترکیباتی با ساختار پروسکایت با فرمول عمومی AMX_3 هستند که در آن X یک یون هالید، M یک یون سرب یا قلع و A یون یک مولکول آلی مانند متیل آمونیوم CH_3NH_3 یا فورم آمیدینیوم $NH_2(CH)NH_2$ است (شکل ۱) [۱]. این مواد ویژگی‌های ترکیبات آلی مانند انعطاف‌پذیری بالا و سنتز آسان را به همراه ویژگی‌های خوب ترکیبات معدنی ازجمله مقاومت مکانیکی و سختی بالا دارند. مزیت استفاده از این مواد این است که با استفاده از آن‌ها می‌توان سلول‌های خورشیدی با بازده بالا را از فاز محلول و با هزینه کم تولید نمود. بازده سلول خورشیدی تولید شده با کنترل ترکیب این مواد قابل تنظیم است. سلول‌های خورشیدی پروسکایتی به دو دسته مستقیم و معکوس تقسیم می‌شوند. این دو نیز خود به دو ساختار مسطح و مزومتخلخل تفکیک می‌شوند [۲-۹]. در این سلول‌ها اغلب لایه پروسکایت روی یک قالب TiO_2 مزومتخلخل لایه‌نشانی می‌شود که جدایی و انتقال الکترون‌ها از طریق این قالب مزومتخلخل انجام می‌پذیرد و لایه‌ی پروسکایتی تنها به‌عنوان یک‌لایه‌ی جاذب عمل می‌کند. برای انتقال حفره در این

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۲۶۷۳۳۶۰۱، نمابر: ۰۲۳۳۲۳۹۵۲۷۰، پست الکترونیکی: mizadifard@shahroodut.ac.ir

[DOI: 10.29252/ijcm.27.1.231]



شکل ۱ طرح‌واره‌ای از ساختار پروسکایت $MAPbI_{1-x}Br_x$.

سلول‌ها از ماده انتقال‌دهنده حفره پلیمری پلی ۳- هگزیل تیوفن[1] (P3HT) استفاده می‌شود [۱۰، ۱۱]. ترکیب $CH_3NH_3PbI_3$ رایج‌ترین ترکیب پروسکایتی است. با ایجاد تغییراتی در این ساختار می‌توان پایداری آن در شرایط محیط را بهبود بخشید. در دهه اخیر برای نخستین بار گزارشی از ساختار هالید پروسکایت به عنوان حساس کننده سلول خورشیدی رنگ‌دانه‌ای به نور ارائه شده است [۱۲]. در این گزارش برای سلول‌های خورشیدی ساخته شده با استفاده از لایه‌های جاذب $CH_3NH_3PbBr_3$ و $CH_3NH_3PbI_3$ به ترتیب بازده‌های ۳٫۱۳٪ و ۳٫۸۱٪ اعلام شده است. استفاده از برم به دلیل افزایش گاف انرژی از یک سو سبب افزایش ولتاژ مدار باز سلول شده و از سوی دیگر به دلیل قرار نگرفتن بخشی از طیف نور خورشید در گستره‌ی جذب لایه پروسکایتی $CH_3NH_3PbBr_3$ جذب نور را کاهش داده و در نتیجه افت قابل توجه جریان و بازده سلول خورشیدی را به همراه دارد. با تغییراتی در ساختار و لایه‌های جاذب به‌کار رفته در سلول‌های خورشیدی پروسکایتی بازده آن‌ها به‌سرعت افزایش یافت تا اینکه در سال گذشته بازده ۲۲٫۱٪ برای این سلول‌ها گزارش شد [۱۳].

از جمله چالش‌های سلول‌های خورشیدی پروسکایتی، ناپایداری آنها است. برای رقابت با سایر نسل‌های سلول خورشیدی، رسیدن به سلولی با پایداری بالا بسیار اهمیت دارد. ناپایداری سلول ممکن است مربوط به تجزیه و یا ناپایداری لایه جاذب پروسکایت و یا دیگر لایه‌های به‌کاررفته در سلول باشد. برای این منظور، گروهی از پژوهشگران فرآیندهای شیمیایی که منجر به تجزیه لایه پروسکایت می‌شوند را به‌تفصیل بررسی و معرفی کرده‌اند [۱۴]. آن‌ها چهار عامل کلیدی دما، رطوبت، تابش فرابنفش (UV) و آثار گرمایی را از عوامل مهم تجزیه پروسکایت‌ها معرفی کرده‌اند. برخی دیگر با به کار بردن لایه‌های معدنی انتقال‌دهنده الکترون TiO_2 و حفره $Ni_xMg_{(1-x)}O$ آلاییده با یون‌های به ترتیب Nb^{5+} و Li^+ و قرار دادن سلول ساخته شده به مدت ۱۰۰۰ ساعت در معرض نور، توانسته‌اند ۹۰٪ از بازده اولیه سلول را حفظ کنند [۱۵]. تأثیر کاربرد این لایه‌های معدنی در سلول، جدایش سریع حامل‌های بار و نیز حفاظت از لایه جاذب پروسکایتی در مقابل تجزیه شدن در مواجهه طولانی مدت با نور است. گروه دیگری از پژوهشگران با استفاده از لایه‌های SnO_2 به‌عنوان لایه انتقال‌دهنده الکترون و نیز باقیمانده PbI_2 تبدیل نشده به ساختار پروسکایت، بین لایه SnO_2 و لایه $CH_3NH_3PbI_3$ از تجزیه پروسکایت جلوگیری نموده و تنها اتلاف ۱۰٪ را پس از ۷۲۰ ساعت ماندگاری در معرض هوا گزارش کرده‌اند [۱۶]. در پژوهشی دیگر با به‌کارگیری یک ماده انتقال‌دهنده حفره جدید با ویژگی آب‌گریزی که از نفوذ آب به سطح پروسکایت جلوگیری می‌کند، به افت بازده کمتر از ۱۰٪ در مدت ۱۰۰۰ ساعت دست یافته‌اند [۱۷]. پژوهشگرانی دیگر با به‌کارگیری ترکیب

1- Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl)

$CH_3NH_3PbI_{(3-x)}Cl_x$ به‌جای $CH_3NH_3PbI_3$ در سلول خورشیدی ساخته‌شده تنها ۱۰٪ اتلاف بازده پس از گذشت ۶۰ روز را گزارش کردند [۱۸]. همچنین دستیابی به پایداری رطوبتی بهتر با استفاده از واردکردن فنیل متیل آمونیوم ($C_6H_5(CH_2)_2NH_3^+$) در زمینه پروسکایت $CH_3NH_3PbI_3$ و تشکیل پروسکایت دوبعدی گزارش‌شده است [۱۹]. اگرچه این سلول خورشیدی به‌راحتی در شرایط محیط ساخته شد اما بازده رضایت‌بخشی نداشت. پژوهشگران نشان دادند که با آلایش برم در ترکیب پروسکایت، پایداری سلول خورشیدی به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد [۲۰]. این افزایش پایداری با افزایش مقدار برم، به کاهش ثابت شبکه و گذار از فاز چارگوشی به مکعبی نسبت داده شده است. پژوهشگران در تلاش برای جایگزین کردن عنصر سمی سرب با قلع، با مشکل ناپایداری شدید و اکسایش یون Sn^{2+} روبرو شدند که به نظر می‌رسد که این مشکل با آلایش برم تاحدی جبران می‌شود [۲۱]. برخی از ترکیب پروسکایتی جدید بدون سرب $Cs_3Sb_2I_9$ به‌عنوان لایه جاذب سلول خورشیدی استفاده کردند [۲۲]. در طیف پراش پرتوی ایکس (XRD) این لایه پس از گذشت ۶۰ روز، علاوه بر قله‌های مربوط به ترکیب $Cs_3Sb_2I_9$ یک قله پراش ضعیف مربوط به تشکیل فاز ناخالصی CsI نیز دیده شد که با توجه به استفاده از پیش ماده اولیه CsI برای تهیه این لایه‌ها و چگونگی تهیه آنها، حضور آن به تجزیه ساختار به پیش ماده خود نسبت داده شد. در این پژوهش همچنین افزایش پایداری به ساختار بلوری معدنی این ترکیب و یا ساختار دانه‌ای آن نسبت داده شد.

چنان که اشاره شد نتایج پژوهش‌های پیرامون لایه‌های جاذب پروسکایتی در سلول‌های خورشیدی نشان می‌دهد که آلایش یون برم در لایه پروسکایتی می‌تواند منجر به افزایش پایداری ذاتی آن‌ها شود. بنابراین با توجه به اهمیت کیفیت لایه جاذب در افزایش جذب نور و انتقال الکترون‌ها و حفره‌ها به لایه انتقال‌دهنده الکترون و حفره و همچنین بازده و پایداری سلول خورشیدی، در این کار به بررسی تأثیر آلایش برم بر ویژگی‌های فیزیکی لایه‌های جاذب پروسکایتی $CH_3NH_3PbI_3$ ساخته شده به روش دومرحله‌ای چرخشی- چرخشی به منظور بهبود بازده سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده بر پایه آن‌ها پرداخته‌شده است.

روش بررسی

لایه‌نشانی لایه‌های پروسکایتی $CH_3NH_3PbI_3$ خالص و آلاییده با برم

ابتدا ۴۶۲ mg از ماده اولیه PbI_2 (ساخت شرکت شریف سولار با خلوص ۹۹٫۹۹٪) در ۱ ml حلال دی‌متیل‌فرم‌آمید (DMF) ساخت شرکت مرک (خلوص ۹۹٫۹۹٪) حل‌شد و ۲ ساعت بر همزن مغناطیسی در دمای ۹۰ ^oC هم خورد و محلول به دست آمده با استفاده از صافی سرسرنگی PTFE (4.5µm) صاف شد. سپس این محلول بر یک زیرلایه TiO_2 مزومتخلخل به روش چرخشی در دو مرحله پیاپی با سرعت‌های ۳۰۰۰ و ۶۰۰۰rpm و زمان‌های چرخش ۵ ثانیه لایه‌نشانی شد. خشک-سازی لایه‌ها نیز بر یک صفحه گرمکن، نخست در دمای ^oC ۴۰ و به مدت ۳ دقیقه و سپس در دمای ۱۰۰ ^oC برای مدت ۵ دقیقه انجام شد. در ادامه یک مجموعه محلول دیگر شامل یدیدمتیل آمونیوم (CH_3NH_3I) سنتزشده توسط این گروه و برمید متیل آمونیوم (CH_3NH_3Br) ساخت شرکت شریف سولار (خلوص ۹۹٫۹۹٪) و ایزوپروپانول بدون آب (ساخت شرکت مرک ۹۹٫۹٪) و غلظت ۷ mg/ml با نسبت‌های مولی برم به ید ۱:۰، ۳:۱، ۲:۱، ۱:۱، ۱:۲ و ۰:۱ تهیه شد. سپس ۲۰۰µl از هر محلول بر یکی از لایه‌های PbI_2 آماده شده ریخته شد و پس از گذشت ۲۰ ثانیه، لایه‌نشانی با سرعت چرخش ۴۰۰۰ دور در دقیقه و به مدت ۲۰ ثانیه انجام شد. سرانجام، لایه‌ها در دمای ۱۰۰ ^oC به مدت ۵ دقیقه پخت شدند. نمونه‌های تهیه‌شده با نسبت‌های مولی برم به ید ۱:۰، ۳:۱، ۲:۱، ۱:۱، ۱:۲ و ۰:۱ به ترتیب با نمادهای S1، S2، S3، S4، S5 و S6 نام‌گذاری شدند.

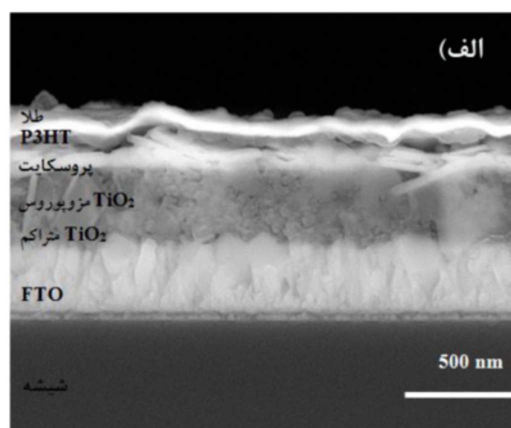
ساخت سلول خورشیدی

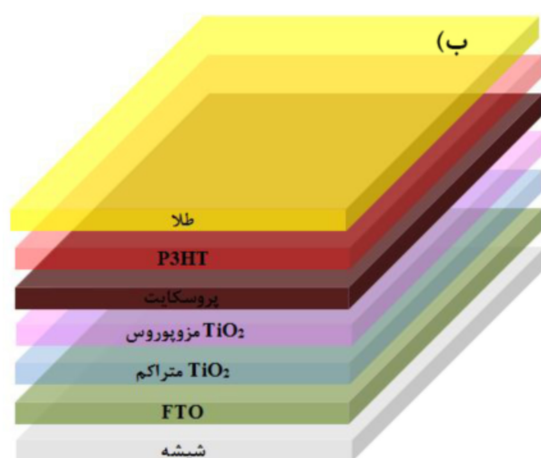
برای ساخت سلول خورشیدی مورد نظر، نخست زیرلایه‌های شیشه‌ای پوشش داده‌شده با FTO (اکسید قلع آلاییده با فلورین) که دارای مقاومت الکتریکی سطحی ۲۵Ω/sq بودند، توسط پودر روی (Zn) و محلول HCl دو مولار لایه‌برداری (اچ) شدند. سپس با آب دوبار یونیده و صابون شسته شده و به ترتیب در آب و صابون، استون، اتانول و ایزوپروپانول هر یک به مدت ۱۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شدند. زیرلایه‌ها پس از شستشو و خشک‌سازی، به مدت ۱۵ دقیقه زیر تابش پرتوی UV قرار گرفتند تا باقیمانده مواد آلی از سطح آن‌ها زدوده شوند. برای لایه‌نشانی لایه انتقال‌دهنده الکترون TiO_2،

[DOI: 10.29252/ijcm.27.1.231]

محلولی از تیتانیم تترا ایزوپروپوکساید (TTIP)، HCl و اتانول بدون آب (ساخت شرکت مرک با خلوص بیش از ۹۹/۹٪) تهیه شده و با سرعت چرخش ۲۰۰۰rpm و به مدت ۳۰ ثانیه بر زیرلایه FTO لایه‌نشانی شد و بلافاصله قسمتی از آن برای الکترودگذاری با طلا پاک شد. سپس لایه‌ها درون یک کوره الکتریکی در دمای ^{o}C ۵۰۰ به مدت ۳۰ دقیقه پخت شدند. پس از آن، لایه‌ها در محلول $TiCl_4$ (۴۰ mM) در آب دو بار یونیده) به مدت نیم ساعت در یک کوره الکتریکی آزمایشگاهی در دمای ^{o}C ۷۰ قرار داده شده و سپس با آب دوبار یونیده شستشو داده شده و در کوره خشک‌سازی و سپس در یک کوره‌ای در دمای ^{o}C ۵۰۰ به مدت ۳۰ دقیقه بازپخت شدند. برای تهیه لایه مزومتخلخل TiO_2، محلولی از خمیر نانوذرات TiO_2 (با اندازه ذره حدود۲۰ نانومتر ساخت شرکت شریف سولار) رقیق‌شده در اتانول بدون آب به نسبت وزنی ۱:۳/۵ تهیه گردید و بر لایه‌های پیشتر تهیه‌شده قبلی با سرعت چرخش ۵۰۰۰rpm به مدت ۲۰ ثانیه لایه‌نشانی شده و بلافاصله روی صفحه داغ ^{o}C ۷۰ به مدت ۳۰ دقیقه خشک شد. با کنترل شرایط لایه‌نشانی چرخشی و غلظت پیش‌ماده‌های مورداستفاده، یک‌لایه TiO_2 با ضخامت ۴۰۰nm تهیه گردید. لایه‌ها پس از خشک‌سازی، درون یک کوره بازپخت شدند. سپس مرحله غوطه‌وری لایه‌ها در محلول $TiCl_4$ و گرمادهی آنها در یک کوره آزمایشگاهی در دمای ^{o}C ۷۰ به مدت نیم ساعت و بازپخت دوباره در کوره تکرار شد. پس از تهیه لایه مزومتخلخل TiO_2، لایه پروسکایت خالص و آلاییده با برم با تراکم‌های اشاره شده در بخش ۲-۱ روی آن نهشته شد. برای تهیه لایه انتقال‌دهنده حفره، محلولی از پلیمر P3HT حل‌شده در کلروبنزن بدون آب با غلظت ۱۰ mg/ml بر لایه پروسکایت با سرعت ۲۰۰۰rpm به مدت ۴۵ ثانیه لایه‌نشانی شد. برای بهبود بلورینگی لایه P3HT آنها در دمای ^{o}C ۱۲۰ به مدت ۵ دقیقه در محفظه پرشده از گاز نیتروژن نیز پخت شد. سرانجام جهت اتصال الکتریکی، یک لایه نازک از طلا به روش تبخیر حرارتی در خلأ با استفاده از یک الگو بر زیرلایه لایه‌نشانی شد. طرح‌واره‌ای از سلول‌های خورشیدی پروسکایتی مزومتخلخل ساخته‌شده در شکل ۲ ب و همچنین تصویر SEM از مقطع عرضی یک سلول نوعی در شکل ۲ الف نشان داده شده است.

مشخصه‌یابی ساختاری لایه‌های جاذب پروسکایتی سنتز شده با استفاده از یک پراش‌سنج پرتو X (Bruker, AXS)، با پرتوی کبالت با طول‌موج K_{α}=1.789 Å انجام شد. ریختار و زبری سطح لایه‌ها نیز با استفاده از یک میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان (FESEM: HITACHI S-4160) و یک میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM: VeecoPCResearch) بررسی شدند. ویژگی‌های نوری لایه‌ها با استفاده از یک طیف- سنج مرئی- فرابنفش (UV-Vis: Shimadzu 1800) بررسی شدند. مشخصه فوتوولتایی سلول خورشیدی ساخته‌شده با استفاده از یک پتانسیواستات (XRE, Ivium) و یک دستگاه شبیه‌ساز سلول خورشیدی واسنجی شده AM 1.5 با شدت ۱۰۰ mW/cm^2 (Sharif Solar 10-2) ساخت ایران بررسی شدند.





شکل ۲ الف- یک تصویر SEM نوعی از مقطع عرضی سلول خورشیدی ساخته‌شده و **ب**- طرح‌واره‌ای از سلول خورشیدی پروسکایتی مزومتخلخل ساخته‌شده در این پژوهش.

[DOI: 10.29252/ijcm.27.1.231]

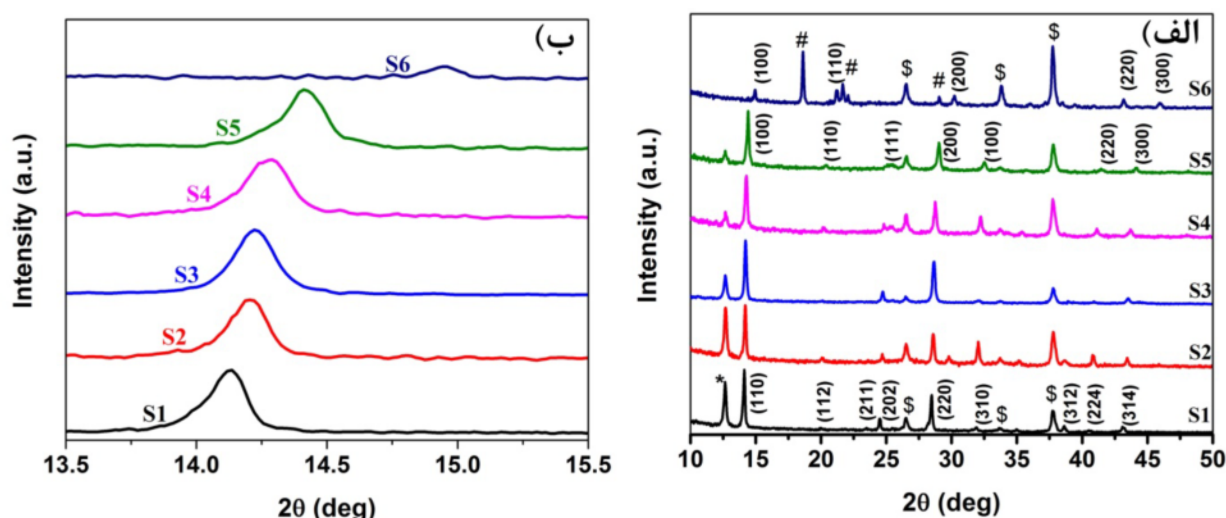
بحث و بررسی

طرح‌های پراش پرتو X ثبت‌شده برای لایه‌های پروسکایت تهیه شده در شکل ۳ نشان داده شده است. در الگوی XRD نمونه‌های S1 و S2 (نمونه‌های بدون برم و با آلایش بسیار کم برم) قله‌های پراش از صفحات (۱۱۰)، (۱۱۲)، (۲۱۱)، (۲۰۲)، (۲۲۰)، (۳۱۰) و (۳۱۲)، (۲۲۴) و (۳۱۴) مربوط به تشکیل ساختار پروسکایتی چارگوشی $CH_3NH_3PbI_3$ ظاهر شده‌اند [۲۰، ۲۳]. قله ظاهرشده در زاویه حدود $۱۴٫۵^o$ مربوط به ترکیب PbI_2 باقیمانده و تبدیل نشده به ساختار پروسکایت در لایه است. چنان که در شکل ۳ ب دیده می‌شود با افزایش مقدار برم در لایه‌ها، قله اصلی (۱۱۰) ساختار پروسکایت به دلیل تغییر پارامترهای ساختاری شبکه به سمت زوایای بزرگتر جا به جا می‌شود که با گزارش‌های پیشین همخوانی دارد [۲۰]. قله‌های ظاهرشده در الگوی XRD نمونه‌های S3-S6 (دارای یون برم) تأییدکننده تشکیل ساختار پروسکایت با فاز مکعبی است [۲۰، ۲۴، ۲۵]. اندازه متوسط بلورک‌ها (D) با استفاده از رابطه ویلیامسون- هال (۱) برآورد شد:

$$\beta\cos\theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin\theta \quad (۱)$$

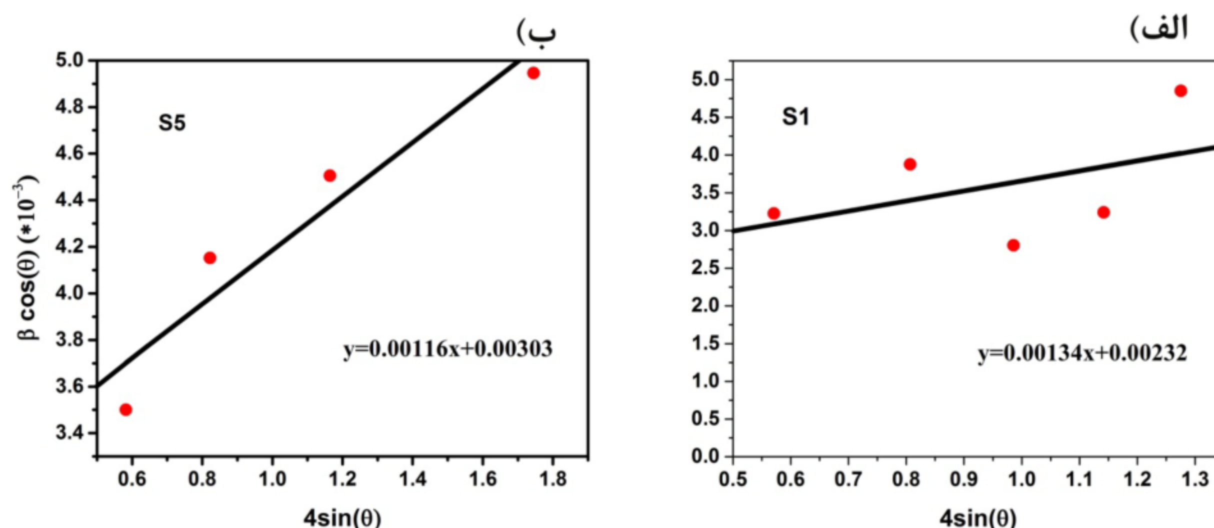
در این رابطه β نیم‌پهنا در نصف ارتفاع بیشینه قله پراش، θ زاویه پراش، λ طول‌موج پرتوایکس و ε کرنش میکروسکوپی است. به عنوان مثال، نمودار ویلیامسون- هال نوعی مربوط به نمونه‌های S1 و S5 (به ترتیب فازهای چارگوشی و مکعبی) در شکل ۴ نشان داده‌شده است. برای رسم نمودارها از پنج قله شدیدتر (۱۱۰)، (۱۱۲)، (۲۰۲)، (۲۲۰) و (۳۱۰) در نمونه‌های S1 و S2 و قله‌های (۱۰۰)، (۱۱۱)، (۲۰۰) و (۳۰۰) در نمونه S3 و قله‌های (۱۰۰)، (۱۱۰)، (۲۰۰) و (۲۲۰) برای نمونه‌های S4، S5 و S6 استفاده شده است. اندازه بلورک‌های به‌دست‌آمده به این ترتیب در جدول ۱ گزارش‌شده است. مقایسه ابعاد بلورک‌ها نشان می‌دهد که با افزایش غلظت مولی برم در صورت ثابت ماندن غلظت مولی ید (نمونه‌های S4 و S5)، اندازه بلورک‌ها افزایش می‌یابد. اندازه متوسط بلورک‌های نمونه‌های S2 و S3 از سایر نمونه‌ها بیشتر هستند. کاهش چگالی مرزدانه‌ها با افزایش اندازه بلورک‌ها در لایه جاذب پروسکایتی می‌تواند باعث کاهش میزان بازترکیب الکترون‌ها و حفره‌ها شود که امری مطلوب برای عملکرد بهتر سلول خورشیدی است. پارامترهای شبکه (a,c) و حجم یاخته یکه (V) لایه‌های پروسکایت با استفاده از روابط زیر داده‌های وابسته به قله‌های پراش اصلی (۱۱۰) و (۱۰۰) به ترتیب برای ساختارهای چارگوشی و مکعبی به‌دست‌آمدند:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (۲)$$



شکل ۳ الف- الگوی XRD لایه‌های جاذب $MAPbI_{1-x}Br_x$ با نسبت‌های مولی برم به ید مختلف، **ب-** نمایش قله (۱۱۰) در گستره زاویه‌ای بزرگ‌شده برای مشاهده بهتر جابه‌جایی این قله. قله‌های دارای علامت مربع (#) و ستاره (×) به ترتیب مربوط به فازهای ثانویه $PbBr_2$ و PbI_2 و قله‌های دارای علامت $ متعلق به زیرلایه FTO هستند.

[DOI: 10.29252/ijcm.27.1.231]



شکل ۴ نمودارهای ویلیامسون- هال مربوط به نمونه های: **الف-** S1 و **ب**-S5.

جدول ۱ مشخصه‌های ساختاری به دست آمده از بررسی الگوی XRD لایه‌های جاذب نمونه‌های S1، S2، S3 ، S4، S5، S6.

حجم یاخته یکه ($Å^3$)	پارامترهای شبکه (Å)		کرنش ($\times ۱۰^{-۳}$)	سیستم بلوری	اندازه بلورک (nm)	نسبت مولی (I:Br)	نمونه
	c	a=b					
۹۹۴٫۰۰۷	۱۲٫۶۵۴	۸٫۸۶۳	۱٫۳۴	چارگوشی	۶۹٫۴۰	۱:۰	S1
۹۵۶٫۵۲۴	۱۲٫۳۰۷	۸٫۸۱۶	۱٫۰۵		۷۵٫۲۴	۳:۱	S2
۲۴۰٫۵۰۳	۶٫۲۱۹		۱٫۱۸	مکعبی	۷۷٫۷۸	۲:۱	S3
۲۳۸٫۳۴۹	۶٫۲۰۰		۱٫۰۷		۴۸٫۳۵	۱:۱	S4
۲۳۱٫۶۳۱	۶٫۱۴۱		۱٫۱۶		۵۳٫۱۴	۱:۲	S5
۲۰۷٫۸۳۵	۵٫۹۲۳		۱٫۰۳		۶۸٫۲۲	۰:۱	S6

که در آن n، مرتبه پراش، λ طول‌موج پرتوی X، d_{hkl} فاصله صفحات بلوری هم‌خانواده و θ زاویه براگ است.

$$\frac{1}{{d_{hkl}}^2}=\frac{(h^2+k^2)}{a^2}+\frac{l^2}{c^2} \quad (۳)$$

$$\frac{1}{{d_{hkl}}^2}=\frac{(h^2+k^2+l^2)}{a^2} \quad (۴)$$

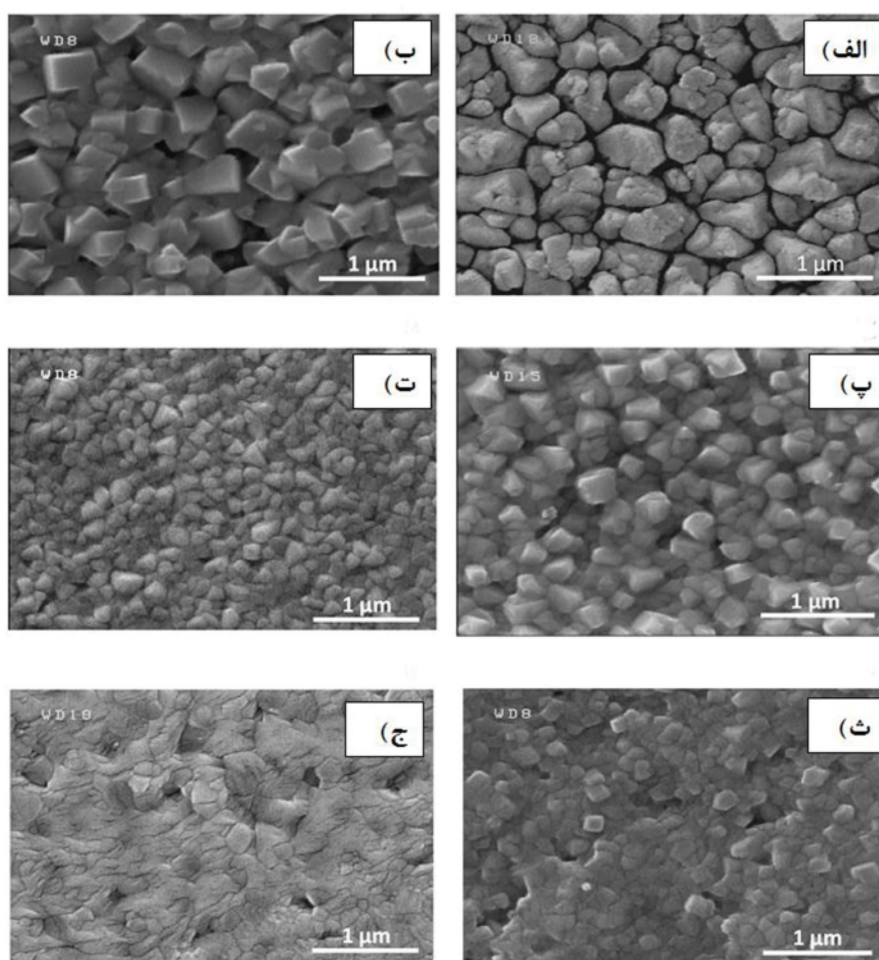
$$V=a^2\times c \quad (۵)$$

$$V\ =a^3 \quad (۶)$$

روابط (۳) و (۵) برای محاسبه پارامترهای شبکه ساختار چارگوشی و روابط (۴) و (۶) نیز برای محاسبه پارامترهای شبکه ساختار مکعبی استفاده می‌شوند. پارامترهای ساختاری به‌دست‌آمده در جدول ۱ گزارش‌شده است. نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهند که با افزایش مقدار برم در ترکیب، پارامتر شبکه و درنتیجه حجم یاخته یکه کاهش‌یافته است. کاهش پارامتر های شبکه را می‌توان به کوچک‌تر بودن شعاع یونی ید ۱٫۹۶Å نسبت به برم ۲٫۲ Å نسبت داد. کرنش میکروسکوپی در نمونه-ها تغییر قابل توجهی ندارد. نمونه های S1 و S6 به ترتیب دارای بیشترین و کمترین کرنش در شبکه بلوری خود هستند.

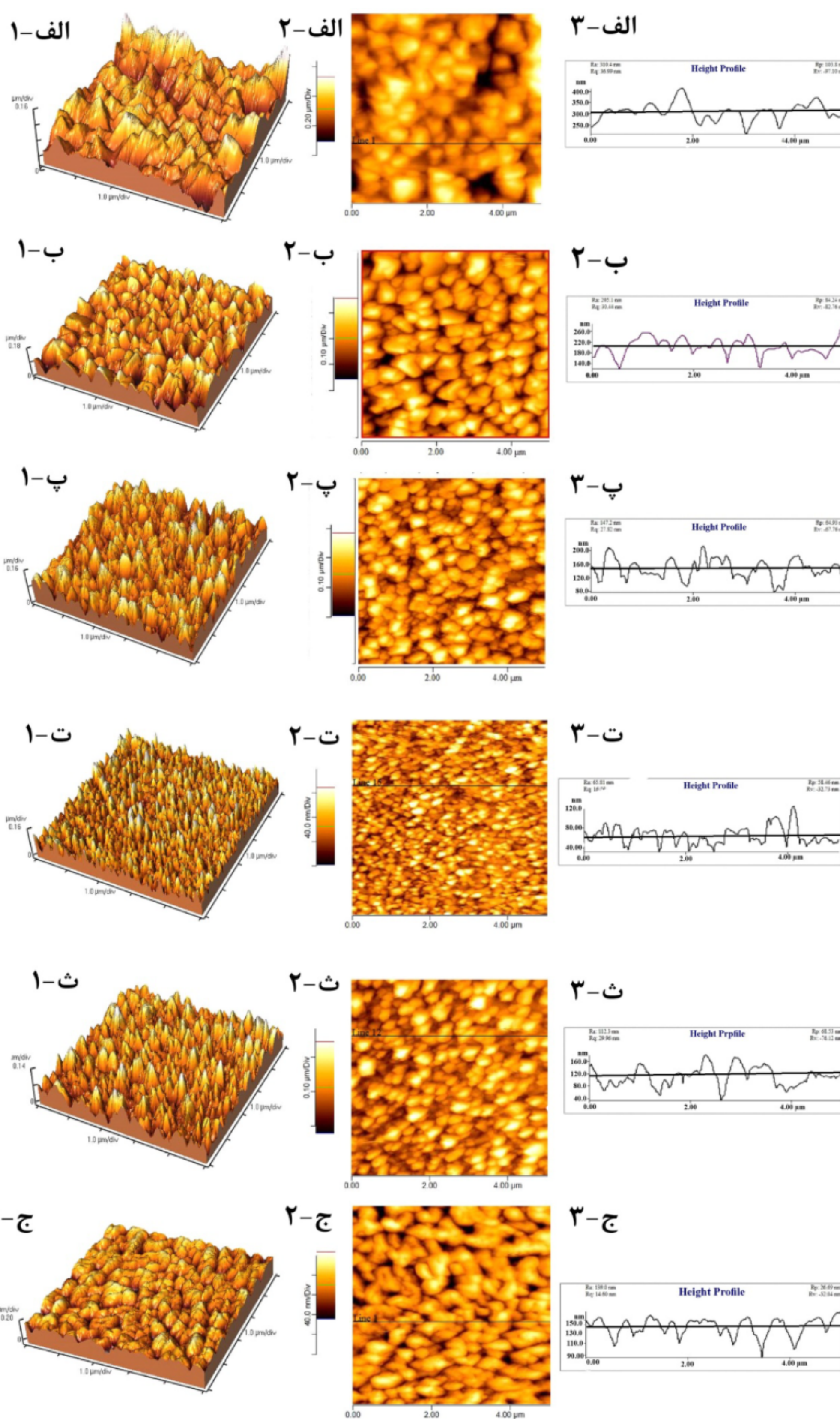
برای بررسی ریختاری لایه‌های جاذب پروسکایت خالص $CH_3NH_3PbI_3$ و آلاییده با برم تصاویر SEM از سطح آن‌ها ثبت شد که این تصاویر در شکل ۵ نشان داده‌شده است. دیده می‌شود که با حضور برم، لایه‌ها متراکم‌تر شده و دانه‌بندی در آن‌ها به‌طورکلی تغییر می‌کند. شکل غالب دانه‌ها در نمونه‌های برم‌دار S2 و S3 وS5 تقریباً مکعبی است. در نمونه S4 (با نسبت مولی۱:۱) دانه‌ها ریزتر و خلل و فرج در سطح کمتر

شده‌اند و ساختار لایه را ترکیبی از دانه‌های بیشتر کروی و مکعبی تشکیل می‌دهند. نمونه‌های با نسبت‌های مولی برم به ید ۱:۰ (S1) و ۱:۱(S4) به ترتیب دارای بزرگ‌ترین و کوچک‌ترین اندازه دانه هستند. چنانکه در شکل‌های ۴ الف و ت دیده می‌شود با افزایش برم به ید ۱:۰ تا نسبت مولی ۱:۱ (نمونه‌های S1 و S4) اندازه دانه‌ها کاهش یافته است. سپس با افزایش بیشتر برم (نمونه S5) اندازه دانه‌ها باز کمی افزایش‌یافته است و شاهد در هم فرورفتگی دانه‌های تقریباً مکعبی هستیم. دانه‌بندی برای نمونه S6 که تنها شامل برم است، به طورکلی متفاوت از سایر نمونه‌ها بوده و حضور حفره‌هایی روی سطح لایه مشهود است. مقایسه تصاویر SEM نمونه‌های با نسبت مولی برم ثابت و ید متفاوت (نمونه‌های S2 و S3 و S4) نشان می‌دهد که با غالب شدن اثر نسبت مولی برم ابعاد دانه‌ها ریزتر ولی توزیع آنها یکنواخت‌تر شده است. برای بررسی زبری سطوح لایه‌های جاذب پروسکایتی تصاویر AFM از سطح آنها تهیه شد. ریشه میانگین مربعی (RMS) زبری سطح در ابعاد $5\mu m \times 5\mu m$ با استفاده از تصاویر AFM و نرم‌افزار ProScan محاسبه شد. تصاویر سه و دوبعدی و همچنین نیمرخ تغییر زبری سطح لایه‌ها در شکل ۶ نشان داده‌شده است. نتایج این بررسی نشان داد که مقدار RMS لایه‌ها از مقدار ۳۶٫۹۹ nm برای نمونه S1 (نمونه بدون آلایش برم $CH_3NH_3PbI_3$) به مقدار ۱۴٫۶ nm برای نمونه S6 (نمونه بدون ید $CH_3NH_3PbBr_3$) کاهش‌یافته است. زبری سطح لایه S4 (۱۶٫۹۷nm) نیز در مقایسه با سایر نمونه‌ها کمتر است. مقادیر RMS به‌دست‌آمده برای لایه‌ها در جدول ۲ گزارش‌شده است. مقایسه این نتایج نشان می‌دهد که ورود برم به نمونه (تا نمونه S4) ابتدا باعث کاهش قابل‌توجه زبری سطح و یکنواختی آن می‌شود، اما با افزایش آن (نمونه S5) زبری باز افزایش می‌یابد.



شکل ۵ تصاویر SEM ثبت‌شده از سطح لایه‌های جاذب پروسکایتی الف- نمونه S1، ب- نمونه S2، پ- نمونه S3، ت- نمونه S4، ث- نمونه S5، و ج- نمونه S6.

[DOI: 10.29252/ijcm.27.1.231]



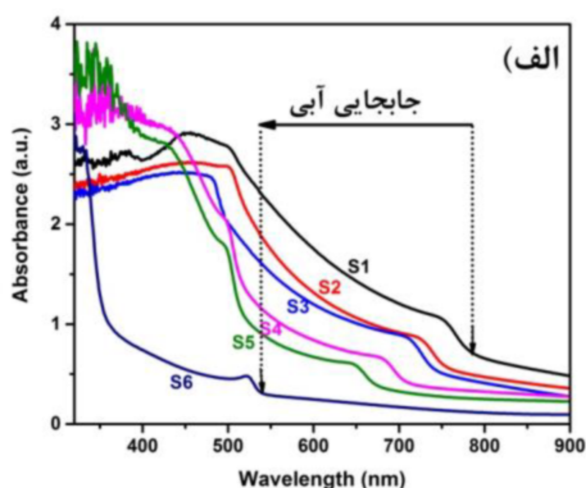
شکل ۶ تصاویر AFM به ترتیب از راست به چپ نیمرخ (۱)، دوبعدی (۲) و سه‌بعدی (۳) ثبت‌شده از سطح لایه‌های جاذب پروسکایتی: الف- S1، ب- S2، پ- S3، ت- S4، ث- S5، ج- S6.

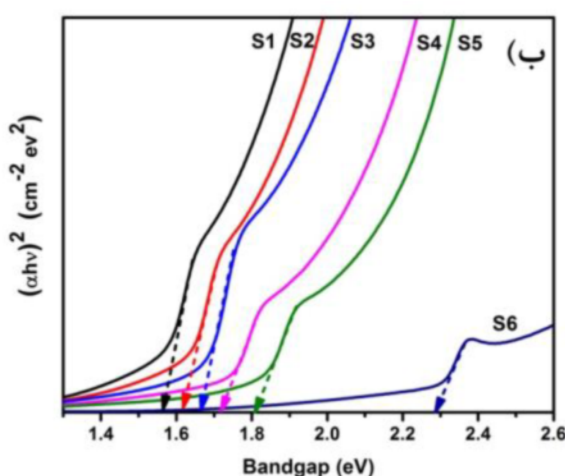
[DOI: 10.29252/ijcm.27.1.231]

برای بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌ها، طیف جذب (A) آن‌ها نسبت به طول‌موج فوتون فرودی اندازه‌گیری شد. نتایج این اندازه‌گیری در شکل ۷ الف نشان داده‌شده است. مقایسه طیف‌های جذب نشان می‌دهد که نمونه بدون برم S1 ($CH_3NH_3PbI_3$) دارای بیشترین میزان جذب و نمونه بدون ید S6 ($CH_3NH_3PbBr_3$) دارای کمترین میزان جذب هستند. همچنین چنانکه در شکل ۷ دیده می‌شود با افزایش نسبی مقدار برم در لایه‌ها، لبه جذب ذاتی به دلیل افزایش گاف نواری از طول‌موج حدود ۷۹۰nm در نمونه S1 به حدود ۵۴۰nm در نمونه S6 جابه‌جاشده است (جابه‌جایی آبی). برای محاسبه گاف نواری مستقیم نمونه‌ها از رابطه تائوک استفاده شد [۲۶]:

$$Ah\upsilon = a(h\upsilon - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (۷)$$

که در آن h ثابت پلانک، ν بسامد فوتون فرودی و a یک مقدار ثابت است. با رسم منحنی $(Ah\nu)^2$ برحسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) و برون‌یابی قسمت خطی این منحنی با محور انرژی، گاف نواری مستقیم لایه‌های پروسکایت برآورد شد (شکل ۷ ب). مقادیر گاف نواری نمونه‌ها در جدول ۲ گزارش‌شده است. مقایسه گاف نواری نمونه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش مقدار برم در ترکیب پروسکایت هالیدی، گاف نواری افزایش و بر عکس با افزایش مقدار ید، گاف نواری کاهش می‌یابد. مقادیر گاف انرژی به‌دست‌آمده با گزارش دیگران همخوانی دارد [۲، ۲۰، ۲۷، ۲۸]. با افزایش نسبی مقدار برم در لایه‌های پروسکایت امکان تشکیل ترازهای جدید انرژی در بالای لبه نوار رسانش و یا پایین لبه ظرفیت فراهم شده و به‌این‌ترتیب موجب یک جابجایی آبی در لبه جذب ذاتی و درنتیجه افزایش گاف انرژی می‌شود. این پهن‌شدگی ترازهای انرژی در لبه جذب می‌تواند منجر به افزایش ولتاژ مدار باز (V_{oc}) سلول خورشیدی گردد [۲۹، ۳۰].





شکل ۷ **الف**– طیف‌های جذب و **ب**– نمودارهای تائوک برای محاسبه گاف انرژی نمونه‌های مختلف.

جدول۲ داده‌های برآمده از بررسی تصاویر AFM لایه‌های جاذب پروسکایتی و اندازه‌گیری پارامترهای فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی برپایه این لایه‌های جاذب.

نمونه (نسبت مولی I:Br)	E_g (eV)	RMS (nm)	PCE (%)	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (V)	FF (%)	افت بازده سلول در مدت ۱۶۲ روز (٪)
S1 (۱:۰)	**۱٫۵۵۶**	۳۶٫۹۹	۱۱٫۶۵	۲۰٫۵۷	۰٫۹۲	۶۲	۸۶
S2 (۳:۱)	**۱٫۶۲۷**	۳۰٫۴۴	۱۰٫۰۱	۱۸٫۵۲	۰٫۹۴	۵۸	۳۶
S3 (۲:۱)	**۱٫۶۵۸**	۲۷٫۸۲	۱۰٫۴۸	۱۶٫۹۳	۰٫۹۸	۶۴	۴۰
S4 (۱:۱)	**۱٫۷۲۲**	۱۶٫۹۷	۹٫۰۰	۱۳٫۳	۱٫۰۳	۶۶	۱
S5 (۱:۲)	**۱٫۸۱۰**	۲۹٫۹۶	۷٫۷۶	۱۰٫۱۹	۱٫۱۱	۶۹	۲۷
S6 (۰:۱)	**۲٫۲۹۰**	۱۴٫۶۰	–	–	–	–	-

[DOI: 10.29252/ijcm.27.1.231]

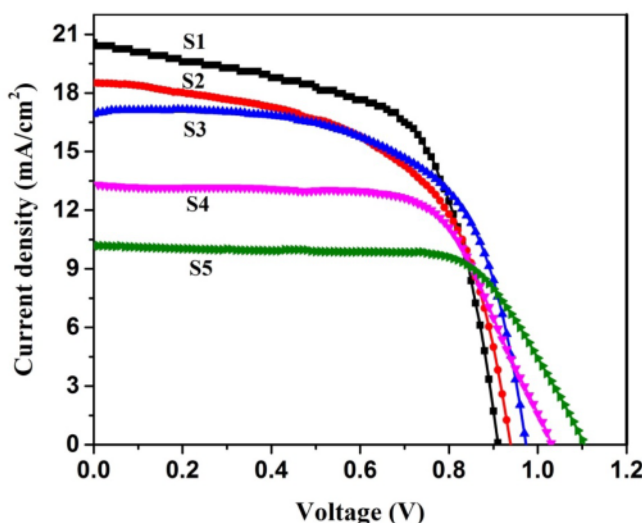
چنان که از تصاویر SEM و AFM مشخص شد با افزایش مقدار برم در لایه‌ها، یکنواختی و پیوستگی سطح افزایش می‌یابند که این ویژگی می‌تواند بازتاب از سطح را افزایش داده و در نتیجه موجب کاهش میزان جذب گردد. همچنین افزایش اندازه بلورک‌ها که با افزایش مقدار برم در نمونه‌ها مشاهده شد (جدول ۱)، منجر به کاهش نقص‌های شبکه‌ای و مراکز به تله اندازنده که باعث بازترکیب حامل‌های بار می‌شوند، می‌شود. همچنین کاهش نقص‌های شبکه‌ای باعث کاهش پراکندگی و جذب بیشتر فوتون‌های فرودی و تولید حامل‌های بار بیشتر می‌گردد [۳۱، ۳۲].

به منظور بررسی ویژگی‌های فوتوولتایی سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده با استفاده از لایه‌های جاذب سنتز شده (نمونه‌های S1 تا S5). نمودارهای مشخصه چگالی جریان-ولتاژ آنها اندازه‌گیری شد که در شکل ۸ نشان داده‌شده‌اند. پارامترهای فوتوولتایی به دست آمده از بررسی این نمودارها در جدول ۲ گزارش‌شده است. چنانکه دیده می‌شود، با افزایش غلظت مولی برم در سیستم، ولتاژ مدار باز (V_{oc}) سلول افزایش‌یافته است، زیرا چنانکه پیشتر اشاره شد با افزایش مقدار برم در لایه جاذب پروسکایتی، گاف انرژی افزایش‌یافته و بنابراین مقدار ولتاژ مدار باز سلول افزایش می‌یابد [۲۹، ۳۰]. با افزایش گاف انرژی، بخشی از طیف خورشید که در گستره انرژی‌های کمتر از انرژی گاف نواری پروسکایت است، جذب نشده و بنابراین الکترون و حفره کمتری تولیدشده و چگالی جریان اتصال کوتاه (J_{SC}) کاهش می‌یابد. مقایسه نتایج بدست‌آمده نشان می‌دهد که بیشترین (۱٫۱۱ V) و کمترین (۰٫۹۲V) مقدار V_{oc} به ترتیب مربوط به سلول‌های ساخته‌شده با لایه‌های جاذب پروسکایت S5 (با نسبت مولی برم به ید ۱:۲) و S1 (لایه بدون برم) است. همچنین بیشترین (mA/cm^2 ۲۰٫۵۷) و کمترین (۱۰٫۱۹mA/cm^2) مقدار J_{SC} به ترتیب مربوط به سلول‌های ساخته‌شده با نمونه‌های S1 و S5 است. عامل پوشانندگی (FF) سلول‌ها با استفاده از رابطه زیر به دست آمد [۳۳]:

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}} \qquad (۸)$$

در این رابطه V_{max} و J_{max} به ترتیب بیشینه ولتاژ و چگالی جریان، V_{oc} ولتاژ مداباز و J_{sc} چگالی جریان اتصال کوتاه سلول است. مقادیر FF بدست‌آمده در جدول ۲ گزارش‌شده است. با توجه به نتایج بدست آمده، بیشترین (۰٫۶۹) و کمترین (۰٫۵۸) مقدار FF مربوط به سلول‌های ساخته‌شده با لایه‌های جاذب پروسکایتی S5 (دارای بیشترین غلظت مولی برم) و S2 (با کمترین غلظت مولی برم) است. علت افزایش FF در سلول‌های دارای برم بیشتر ممکن است به پوشش بهتر سطح لایه جاذب پروسکایتی و کاهش خلل و فرج و زبری سطح که موجب کاهش مسیرهای اتصال‌دهنده لایه انتقال-دهنده الکترون و حفره می‌شود مربوط باشد [۲۹]. بازده تبدیل انرژی سلول‌ها (PCE) از رابطه زیر بدست آمد [۳۳]:

$$PCE(\%) = \frac{V_{max} \times J_{max}}{P_{in}} \times 100 \qquad (۹)$$

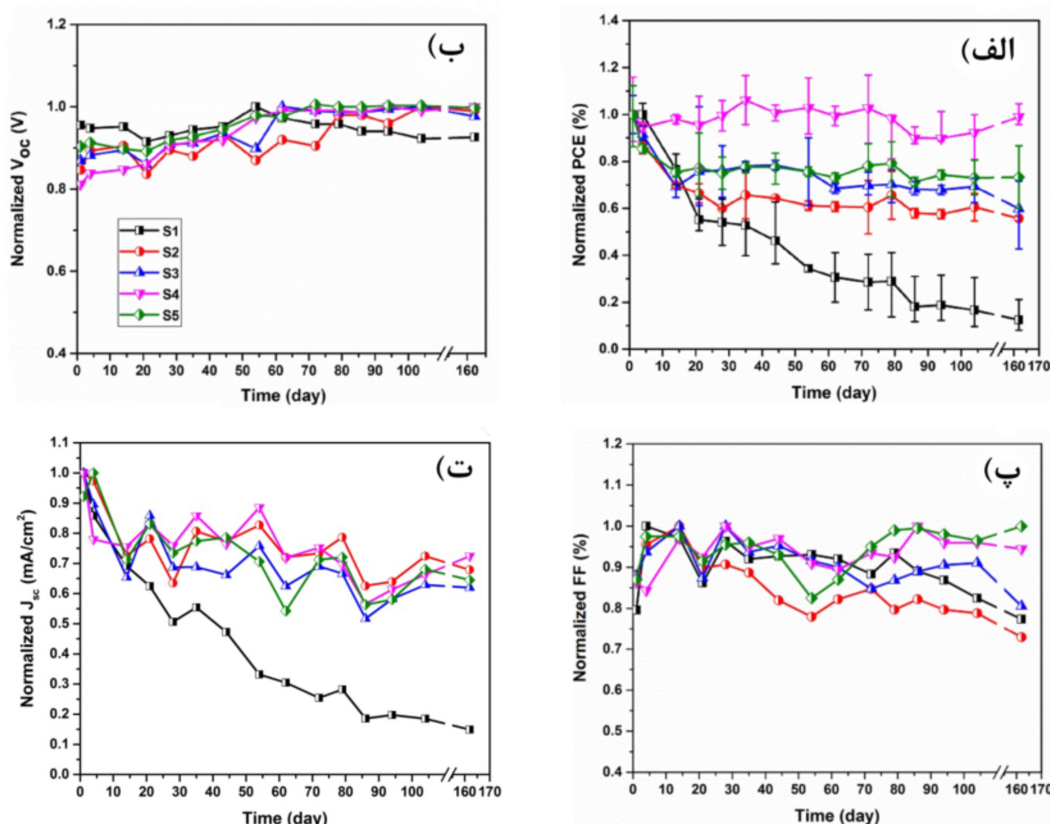


شکل ۸ منحنی‌های چگالی جریان- ولتاژ اندازه‌گیری شده برای سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده با لایه‌های جاذب S1، S2، S3، S4، S5.

[DOI: 10.29252/ijcm.27.1.231]

که در این رابطه V_{max} و J_{max} به ترتیب بیشینه ولتاژ و چگالی جریان سلول و P_{in} توان نور فرودی است که مقدار آن $100 mW/cm^2$ بود. مقادیر PCE به‌دست‌آمده در جدول ۲ گزارش‌شده است. مقایسه نتایج به‌دست‌آمده نشان می‌دهد که بیشترین بازده (۱۱/۶۵٪) مربوط به سلول ساخته‌شده با لایه S1 (نمونه بدون برم) و کمترین مقدار آن (۷/۷۶٪) نیز مربوط به سلول ساخته‌شده با لایه S5 (نمونه دارای بیشترین غلظت مولی برم) است. کاهش/ افزایش قابل‌توجه چگالی جریان در سلول خورشیدی دربردارنده لایه پروسکایت با بیشترین/ کمترین (صفر) مقدار برم منجر به کاهش/ افزایش بازده تبدیل انرژی شده است.

در شکل ۹ نمودارهای تغییرات زمانی PCE، V_{oc}، J_{sc} و FF در مدت ۱۶۲ روز پس از تولید سلول‌ها نشان داده شده است. چنان که در شکل ۹ الف دیده می‌شود بیشترین (۸۶٪) و کمترین (۱٪) مقدار افت بازده به ترتیب مربوط به سلول‌های دربردارنده لایه‌های جاذب S1 (بدون برم) و S4 (با نسبت مولی برم به ید ۱:۱) است. نمودارهای پایداری PCE نشان می‌دهند که به‌طورکلی لایه‌های جاذب آلاییده با برم باعث افزایش پایداری سلول شده‌اند. همچنین افزایش مقدار برم در لایه جاذب پروسکایتی تا نسبت مولی برم به ید ۱:۱ منجر به افزایش پایداری سلول خورشیدی در محیط آزاد شده است. مقادیر افت بازده سلول‌ها اندازه‌گیری شده پس از ۱۶۲ روز از ساخت سلول‌ها در جدول شماره ۲ گزارش‌شده است. بررسی ولتاژ مدار باز سلول‌ها نشان می‌دهد که در این مدت، مقادیر V_{oc} سلول‌ها تغییر قابل‌توجهی نداشته‌اند (شکل ۹ ب). در این مدت، مقادیر FF سلول‌های دارای لایه‌های جاذب S2 و S3 به ترتیب ۱۷٪ و ۱۲٪ کاهش و برای سلول‌های دارای لایه‌های جاذب S4 و S5 به ترتیب ۲۳٪ و ۱۶٪ افزایش داشته‌اند (شکل ۹ پ). همچنین مقادیر J_{sc} برای سلول‌های شامل لایه‌های جاذب S1، S2، S3، S4 و S5 به ترتیب ۸۵٪، ۳۲٪، ۳۸٪، ۲۸٪ و ۳۰٪ کاهش داشته‌اند (شکل ۹ ت). به‌طورکلی این بررسی نشان می‌دهد که پایداری بازده سلول خورشیدی دربردارنده لایه جاذب S4 (با نسبت مولی برم به ید ۱:۱) با بازده ۹٪ و افت ۱٪ در بیش از ۵ ماه از سایر سلول‌های ساخته‌شده بیشتر است.



شکل ۹ نمودارهای پایداری الف- PCE ب- V_{oc} پ- FF و ت- J_{sc} برحسب زمان (روز) برای سلول‌های خورشیدی ساخته‌شده با لایه‌های جاذب مختلف.

[DOI: 10.29252/ijcm.27.1.231]

توضیح علت پایداری سلول خورشیدی ساخته‌شده با استفاده از لایه‌های جاذب آلاییده با برم می‌توان به دلایل مختلفی اشاره کرد در پایداری سلول خورشیدی دربردارنده لایه‌های جاذب پروسکایتی آلاییده با برم، ممکن است به ساختار متراکم و یکنواخت‌تر لایه‌های جاذب در حضور یون‌های برم مربوط باشد. با توجه به نتایج برآمده از بررسی تصاویر SEM و AFM حضور و افزایش مقدار برم در لایه‌های پروسکایتی می‌تواند سطح تماس لایه انتقال‌دهنده حفره (P3HT) و لایه جاذب در سلول خورشیدی را افزایش داده باشد. بنابراین پوشش بهتر فصل مشترک لایه پروسکایت با لایه P3HT مانع تماس لایه جاذب پروسکایتی با جو پیرامون آن شده و در نتیجه این عامل نیز ممکن است به افزایش پایداری سلول کمک کرده باشد.

از سوی دیگر، افزایش پایداری سلول‌های خورشیدی ممکن است در اثر جا نشانی اتم‌های کوچک‌تر Br به‌جای اتم‌های بزرگ‌تر I در ساختار بلوری پروسکایت آلاییده با برم و در نتیجه کاهش ثابت شبکه و گذار از فاز چارگوشی به فاز مکعبی رخ‌داده باشد [۲۰]. همچنین برهم‌کنش قوی‌تر بین Br^- و $CH_3NH_3^+$ نیز می‌تواند منجر به افزایش پایداری لایه‌های پروسکایتی شده باشد[۳۴].

برداشت

در این پژوهش، نخست لایه‌های جاذب پروسکایتی خالص $CH_3NH_3PbI_3$ و آلاییده با برم با نسبت‌های مولی برم به ید متفاوت (۱:۰، ۳:۱، ۲:۱ ، ۱:۱ ، ۱:۲ ،۰:۱) به روش دومرحله‌ای چرخشی- چرخشی تهیه شدند. سپس تأثیر آلایش برم بر ویژگی‌های ساختاری و نوری این لایه‌ها بررسی شد. بررسی مشخصه‌های ساختاری این لایه‌های جاذب نشان داد که حضور و افزایش برم از نسبت‌های مولی برم به ید ۳:۱ به بعد باعث تغییر ساختار پروسکایتی لایه‌ها از فاز چارگوشی به فاز مکعبی می‌شود. بررسی تصاویر SEM نشان داد که با حضور برم، لایه‌ها متراکم‌تر شده و دانه‌بندی آن‌ها به‌طورکلی تغییر می‌کند. با افزایش مقدار برم در لایه‌ها به‌تدریج اندازه دانه‌ها کوچک‌تر شده و در هم فرورفتگی آن‌ها بیشتر می‌شود. بررسی تصاویر AFM نشان داد که با افزایش مقدار برم از زبری سطح لایه‌های جاذب کاسته می‌شود. سطح لایه جاذب بدون برم دارای بیشترین زبری و سطح لایه بدون ید دارای کمترین زبری است. بررسی ویژگی‌های نوری لایه‌ها نشان داد که با حضور برم و افزایش آن، گاف نواری آن‌ها از مقدار ۱٫۵۵۶ eV برای نمونه بدون برم به مقدار ۲٫۲۹۰ eV برای نمونه بدون ید افزایش می‌یابد. بیشترین و کمترین میزان جذب به ترتیب برای لایه‌های بدون برم و بدون ید دیده شد. بررسی مشخصه‌های فوتوولتایی سلول‌های ساخته‌شده با استفاده از لایه‌های جاذب پروسکایتی نشان داد که سلول‌های ساخته‌شده دربردارنده لایه‌های پروسکایت آلاییده با برم در گستره زمانی ۱۶۲روز دارای پایداری بهتری هستند. سلول شامل لایه جاذب پروسکایتی با نسبت مولی برم به ید برابر با ۱:۱ با دارا بودن بازده ۹٪ دارای بیشترین پایداری بازده بوده و اتلاف بازده تبدیل انرژی این سلول در بیش از ۵ ماه (۱۶۲ روز) تنها ۱٪ است. بیشترین بازده تبدیل انرژی (۱۱٫۶۵٪) مربوط به سلول دربردارنده لایه جاذب بدون آلایش برم بود، در حالی که بازده این سلول از پایداری مناسبی برخوردار نبود (۸۶٪ اتلاف بازده در ۱۶۲ روز).

قدردانی

نویسندگان از حمایت مالی دانشگاه شاهرود و همچنین خدمات آزمایشگاهی آزمایشگاه نانواپتوالکترونیک (NOPL) دانشگاه تربیت مدرس تقدیر و تشکر می‌نمایند. همچنین نویسندگان از سرکار خانم دکترعرب‌پور بابت نقطه نظرات ارزشمندشان و از جناب آقای مهندس شکرالله‌زاده بابت همکاری در انجام بررسی‌های AFM کمال تشکر را دارند.

مراجع

[1] Stoumpos C.C., Malliakas C.D., Kanatzidis M.G., "*Semiconducting tin and lead iodide perovskites with organic cations: phase transitions, high mobilities, and near-infrared photoluminescent properties"*, Inorganic chemistry 52 (2013) 9019-9038.

[2] Cao K., Li H., Liu S., Cui J., Shen Y., Yang m., "*$MAPbI_{3-x}Br_x$ mixed halide perovskites for fully printable mesoscopic solar cells with enhanced efficiency and less hysteresis*", Nanoscale 8 (2016) 8839-8846.

[3] Kim H.S., Park N.G., "*Parameters affecting I–V hysteresis of $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite solar cells: effects of perovskite crystal size and mesoporous TiO_2 layer"*,The journal of physical chemistry letters 5 (2014) 2927-2934.

[4] Eperon G.E., Burlakov V.M., Docampo P., Goriely A., Snaith H.J., "*Morphological control for high performance, solution-processed planar*

[14] Niu G., Guo X., Wang L., "*Review of recent progress in chemical stability of perovskite solar cells",* Journal of Materials Chemistry A 3 (2015) 8970-8980.

[15] Chen W., Wu Y., Yue Y., Liu J., Zhang W., Yang X., Chen H., Bi E., Ashraful I., Grätzel M., *"Efficient and stable large-area perovskite solar cells with inorganic charge extraction layers",* Science 350 (2015) 944-948.

[16] Song J., Zheng E., Bian J., Wang X.F., Tian W., Sanehira Y., Miyasaka T., "*Low-temperature SnO_2-based electron selective contact for efficient and stable perovskite solar cell",* Journal of Materials Chemistry A 3 (2015)10837-10844.

[17] Kwon Y.S., Lim J., Yun H.J., Kim Y.H., Park T., "*A diketopyrrolopyrrole-containing hole transporting conjugated polymer for use in efficient stable organic–inorganic hybrid solar cells based on a perovskite",* Energy & Environmental Science 7 (2014) 1454-1460.

[18] Tripathi N., Yanagida M., Shirai Y., Masuda T., Han L., Miyano K., "*Hysteresis-free and highly stable perovskite solar cells produced via a chlorine-mediated interdiffusion method",* Journal of Materials Chemistry A 3 (2015) 12081-12088.

[19] Smith I.C., Hoke E.T., Solis-Ibarra D., McGehee M.D., Karunadasa H.I., "*A layered hybrid perovskite solar-cell absorber with enhanced moisture stability",* Angewandte Chemie 126 (2014) 14414-14417.

[20] Noh J.H., Im S.H., Heo J.H., Mandal T.N., Seok S.I., "*Chemical management for colorful, efficient, and stable inorganic–organic hybrid nanostructured solar cells",* Nano letters 13 (2013)1764-1769.

[21] Hao F., Stoumpos C.C., Cao D.H., Chang R.P., Kanatzidis M.G., "*Lead-free solid-state organic-inorganic halide perovskite solar cells",* Nature Photonics 8 (2014) 489-494.

[22] Saparov B., Hong F., Sun J.P., Hong H.S., Meng W., Cameron S., Hill I.G., Yan Y., Mitzi D.B., "*Thin-film preparation and characterization of Cs3Sb2I9: A lead-free layered perovskite semiconductor",* Chem. Mater 27 (2015) 5622-5632.

[23] Qiu J., Qiu Y., Yan K., Zhong M., Mu C., Yan H., Yang S., "*All-solid-state hybrid solar cells based on a new organometal halide perovskite sensitizer and one-dimensional TiO_2 nanowire arrays",* Nanoscale 5 (2013) 3245-3248.

[24] Murali B., Dey S., Abdelhady A.L., Peng W., Alarousu E., Kirmani A.R., Cho N., Sarmah *heterojunction perovskite solar cells",* Advanced Functional Materials 24 (2014) 151-157.

[5] Kiermasch D., Rieder p., Tvingstedt K., Baumann A., Dyakonov V., "*Improved charge carrier lifetime in planar perovskite solar cells by bromine doping",* Scientific reports 6 (2016) 39333.

[6] Liu D., Kelly T.L., *"Perovskite solar cells with a planar heterojunction structure prepared using room-temperature solution processing techniques"* Nature photonics 8 (2014) 133-138.

[7] Liu M., Johnston M.B., Snaith H.J., *"Efficient planar heterojunction perovskite solar cells by vapour deposition",* Nature 501 (2013) 395.

[8] Pockett A., Eperon G.E., Peltola T., Snaith H.J., Walker A., Peter L.M., Cameron P.J., "*Characterization of planar lead halide perovskite solar cells by impedance spectroscopy, open-circuit photovoltage decay, and intensity-modulated photovoltage/photocurrent spectroscopy"* The Journal of Physical Chemistry C 119 (2015) 3456-3465.

[9] Zhang T., Yang M., Zhao Y,. Zhu K,. "*Controllable sequential deposition of planar $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite films via adjustable volume expansion"* Nano letters 15(2015) 3959-3963.

[10] Abbas H.A., Kottokkaran R., Ganapathy B,. Samiee M., Zhang L., Kitahara A., Noack M., Dalal V.L., "*High efficiency sequentially vapor grown nip $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite solar cells with undoped P3HT as p-type heterojunction layer",* APL Materials 3 (2015) 016105.

[11] Yaghoobi Nia N., Matteocci F., Cina L., Di Carlo A., "*High Efficiency Perovskite Solar Cell Based on Poly (3-hexylthiophene)(P3HT): The Influence of P3HT Molecular Weight and Mesoscopic Scaffold Laye",* ChemSusChem 10 (2017) 3854-3860.

[12] Kojima A., Teshima K., Shirai Y., Miyasaka T., *"Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells",*Journal of the American Chemical S L., ociety 131(2009) 6050-6051.

[13] Yang W.S., Park B.W., Jung E.H., Jeon N.J., Kim Y.C., Lee D.U., Shin S.S., Seo J., Kim E.K., Noh J.H., "*Iodide management in formamidinium-lead-halide–based perovskite layers for efficient solar cells",* Science 356 (2017) 1736-1739.

[DOI: 10.29252/ijcm.27.1.231]

$CH_3NH_3PbI_{3-x}Br_x$ film for efficient perovskite solar cells exceeding 18%", Scientific Reports 7 (2017) 44603**.**
[30] Sutter-Fella C.M., Li Y., Amani M., Ager J.W., Toma F.M., Yablonovitch E., Sharp I.D., Javey A., "*High photoluminescence quantum yield in band gap tunable bromide containing mixed h alide perovskites",* Nano Lett 16 (2016) 800-806.
[31] Chen J., Shi T., Li X., Zhou B., Cao H., Wang Y., "*Origin of the high performance of perovskite solar cells with large grains",* Applied Physics Letters 108 (2016) 053302.
[32] Ren X., Yang Z., Yang D., Zhang X., Cui D, Liu Y., Wei Q., Fan H., Liu S.F., "*Modulating crystal grain size and optoelectronic properties of perovskite films for solar cells by reaction temperature",* Nanoscale 8 (2016) 3816-3822.
[33] Green M.A., "*Solar cell fill factors: General graph and empirical expression",* Solid-State Electronics 24 (1981) 788-789.
[34] Jeon N.J., Noh J.H., Kin Y.C., Yang W.S., Ryu S., Seok S.I., "*Solvent engineering for high-performance inorganic–organic hybrid perovskite solar cells",* Nature materials 13 (2014) 897-903.
S.P., Parida M.R., Saidaminov M.I., "*Surface restructuring of hybrid perovskite crystals",* ACS Energy Letters 1 (2016) 1119-1126.
[25] Fedeli P., Gazza F., Calestani D., Ferro P., Besagni T., Zappettini A., Calestani G., Marchi E., Ceroni P., Mosca R., "*Influence of the Synthetic Procedures on the Structural and Optical Properties of Mixed-Halide (Br, I) Perovskite Films",* The Journal of Physical Chemistry C 119 (2015) 21304-21313.
[26] Tauc J., Menth A., "*States in the gap",* Journal of non-crystalline solids 8 (1972) 569-585.
[27] Hoke E.T., Slotcavage D.J., Dohner E.R., Bowring A.R., Karunadasa H.R., McGehee M.D., "*Reversible photo-induced trap formation in mixed-halide hybrid perovskites for photovoltaics",* Chemical Science 6 (2015) 613-617.
[28] Zhou Y., Zhou Z., Chen M., Zong Y., Huang J., Pang S., Padture N.P., "*Doping and alloying for improved perovskite solar cells",* Journal of Materials Chemistry A 4 (2016) 17623-17635.
[29] Tu Y., Wu J., Lan Z., He X., Donh J., Jia J., Guo P., Lin J., Huang M., Huang Y., "*Modulated*

[DOI: 10.29252/ijcm.27.1.231]